

Composition herbicide à base de dérivés de thiazole.

Société dite : TOYO KOATSU INDUSTRIES, INC. résidant au Japon.

Demandé le 3 août 1966, à 14^h 7^m, à Paris.

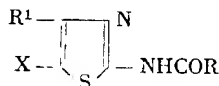
Délivré par arrêté du 5 juin 1967.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 28 du 13 juillet 1967.)

(2 demandes de brevets déposées au Japon les 11 août 1965, sous le n° 48.410/1965, et 4 avril 1966, sous le n° 20.683/1966, au nom de la demanderesse.)

La présente invention concerne des compositions et des procédés pour inhiber la croissance des végétaux.

Les compositions herbicides de l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent comme composant actif un dérivé de thiazole de formule :



dans laquelle R est un radical alcoyle ou alcoylène contenant de 1 à 4 atomes de carbone, R¹ est l'hydrogène ou un radical méthyle et X est le chlore, le brome ou un radical nitro.

Les dérivés de thiazole définis ci-dessus provoquent non seulement une inhibition efficace de la croissance des plantes à feuilles larges mais également une inhibition sélective de la croissance de graminées telles que le millet (*Digitaria*), (*Echinochloa crusgalli*), la folle avoine et les vulpins (*Setaria italica*) en présence de graminées utiles comme le riz et l'orge. Lorsqu'on applique ces composés au sol, ils ne présentent aucun effet d'inhibition de la germination ou autres effets nocifs sur les plantes à feuilles larges et les graminées. Par contre, lorsqu'on les applique directement aux tiges et aux feuilles de ces végétaux, il possède un effet herbicide sélectif.

Les composés précités, qu'on prépare facilement par le procédé décrit ci-après, sont des produits cristallins solubles dans l'alcool, dans l'acétone, le benzène et l'éther de pétrole mais insolubles dans l'eau. Les composés de formule ci-dessus dans laquelle R^1 est l'hydrogène sont obtenus par chloration, bromuration ou nitration du 2-aminothiazole, lui-même obtenu par réaction de la thiourée et du monochloroacétal ou du monochloroacétaldéhyde, ce qui donne le 2-amino-5-chlorothiazole

ou respectivement le 2-amino-5-bromothiazole ou 2-amino-5-nitrothiazole, qu'on fait réagir avec un acide gras contenant de 2 à 5 atomes de carbone, l'anhydride ou le chlorure d'acide correspondant. Les composés de formule ci-dessus dans laquelle R₁ est un radical méthyle sont obtenus par chloruration, bromuration ou nitration du 2-amino-4-méthylthiazole, lui-même obtenu par condensation de la monochloracétone et de la thiourée en présence d'un alcali, ce qui donne respectivement le 2-amino-4 - méthyl - 5 - chlorothiazole, le 2 - amino - 4 - méthyl - 5 - bromothiazole, ou le 2 - amino - 4 - méthyl - 5 - nitrothiazole qu'on fait réagir avec un acide gras contenant de 2 à 5 atomes de carbone, l'anhydride ou le chlorure d'acide correspondant. Comme exemples particuliers de tels composés, on citera le 2-acétylamino-5-chlorothiazole, le 2-propionyl - amino - 5 - chlorothiazole, le 2 - isobutyrylamino - 5 - chlorothiazole, le 2 - acétylamino - 5 - nitrothiazole, le 2 - acétylamino - 4 - méthyl - 5 - chlorothiazole, le 2 - propionylamino - 4 - méthyl - 5 - chlorothiazole, le 2 - butylamino - 4 - méthyl - 5 - chlorothiazole, le 2 - valérylamino - 4 - méthyl - 5 - chlorothiazole, le 2 - acétylamino - 4 - méthyl - 5 - bromothiazole, le 2 - propionylamino - 4 - méthyl - 5 - bromothiazole, le 2 - acétylamino - 4 - méthyl - 5 - nitrothiazole, le 2 - propionylamino - 4 - méthyl - 5 - nitrothiazole, le 2 - butyrylamino - 4 - méthyl - 5 - nitrothiazole et le 2 - valérylamino - 4 - méthyl - 5 - nitrothiazole.

Conformément à l'invention, on inhibe la croissance des végétaux par application d'une quantité suffisante de l'un des dérivés de thiazole mentionnés ci-dessus aux tiges et aux feuilles (autrement dit les parties au-dessus du sol des végétaux indésirables). L'époque d'application des dérivés de l'invention aux végétaux indésirables est de préférence la période de développement d'une feuille à six

feuilles dans les végétaux monocotylédones et la période suivant le développement du cotylédone dans les végétaux dicotylédones. Le dérivé de thiazole de l'invention est appliqué à la dose de 5 à 200 g. de préférence de 20 à 50 g par are.

L'excellente action herbicide des dérivés de thiazole de l'invention permet de se limiter à l'application d'une petite quantité du composant actif réparti uniformément sur une aire étendue. Naturellement, il est difficile de parvenir à ce résultat si l'on emploie le produit pur. Cependant, l'application aux végétaux indésirables peut être réalisée plus facilement si l'on augmente le volume de la matière, par exemple par mélange du dérivé de thiazole avec un diluant ou véhicule inerte.

L'invention comprend donc également de nouvelles compositions herbicides qui contiennent le dérivé de thiazole à l'état de dispersion intime dans un véhicule inerte. Ce véhicule peut consister en matières solides telles que du talc, de l'argile, de la terre de diatomées, de la farine de bois, du carbonate de calcium, etc. ou en liquides comme l'isophorone, la cyclohexanone, le toluène, le xylène, le méthanol, l'isopropanol, l'acétone, l'eau, etc. dans lesquels l'agent actif peut être dissous ou dispersé. La dose de composant actif dans la composition est de préférence de 0.1 à 50 % en poids. On peut ajouter à la composition un agent tensio-actif, afin d'obtenir une dispersion ou une émulsion appropriée dans un liquide tel que l'eau permettant l'application en pulvérisation aqueuse. Comme exemples d'agents tensio-actifs, on citera les sels des acides alcoyl-benzène sulfoniques, les esters de polyglycol et d'acide gras, les esters polyoxyéthylènes d'acide gras, les esters de polyoxyéthylène polyol et d'acide gras, les esters de polyoxyéthylène sorbitan alcoyle, les éthers de polyoxyéthylène alcoyle, les sels d'acide

naphtalène sulfonique et le sel de sodium d'un condensat d'acide lignine sulfonique et de formaldéhyde. La proportion d'agent tensio-actif dans la composition sera de préférence de 0.05 à 15 % en poids.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter; dans ces exemples les indications de parties et de pour cent s'entendent en poids, sauf indication contraire.

Exemple 1. — On introduit dans un pot en résine d'urée, dont la surface est de 1/10 000 d'are, 500 g de terre séchée à l'air et passant au travers d'un tamis à ouverture de maille de 1,19 mm. On applique ensuite à la terre de chaque pot un engrais contenant 50 mg d'azote, 50 mg d'acide phosphorique et 50 mg de potassium. On règle la teneur en humidité de la terre à 60 % de sa capacité d'absorption maximum. On sème dans chaque pot 20 graines de riz, 20 graines de *Echinochloa crusgalli*, 20 graines de petits pois de l'Oregon et 20 graines de radis et on recouvre par 30 g de terre; on fait ensuite germer et pousser en serre. Le *échinochloa crusgalli*, les pois de l'Oregon et les radis sont semés respectivement un jour, sept jours, et neuf jours après le riz. Treize jours après avoir semé le riz, on laisse en place 10 plants qui ont poussé régulièrement, mais on coupe les autres plants contenus dans chaque pot. On pulvérise uniformément sur les tiges et les feuilles des plants de chaque pot 2 ml d'une solution à 5 000 mg/litre de 2 - acétylamino - 5 - chlorothiazole, 2 - acétylamino - 5 - nitrothiazole ou 2 - acryloylamino - 5 - bromothiazole. Quatorze jours après la pulvérisation, on prélève les plants et on les pèse. Les résultats des pesées sont rapportés dans le tableau I ci-après, comparativement à un poids fixé arbitrairement à 100 pour des plants non traités. Les résultats rapportés sont les valeurs moyennes obtenues dans deux essais.

TABLEAU I

Composé	Poids des plants			
	Plants de riz	<i>Echinochloa crusgalli</i>	Poids de l'Oregon	Radis
2-acétylamino-5-chlorothiazole.....	100,0	12,0	11,2	0,0
2-acétylamino-5-nitrothiazole.....	93,4	45,0	40,3	38,2
2-acryloylamino-5-bromothiazole.....	82,9	49,0	50,7	27,0

Exemple 2. — On sème et on cultive comme décrit dans l'exemple 1. 20 graines de millet, 20 graines de riz, 20 graines de *échinochloa crusgalli* et 20 graines de choux de Chine. Le riz, le *échinochloa crusgalli* et le chou de Chine sont semés respectivement trois jours, quatre jours et huit jours après le millet. Dix-huit jours après avoir semé le millet, on

laisse en place 10 plants qui ont poussé régulièrement, mais on coupe les autres contenus dans chaque pot. On pulvérise uniformément sur les tiges et les feuilles des plants, dans chaque pot, 2 ml d'une solution à 5 000 mg/litre de 2-propionylamino - 5 - chlorothiazole ou de 2 - isobutyrylamino-5-chlorothiazole. Seize jours après la pulvé-

risation, on prélève les plants, on détermine leur hauteur et leur poids. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 2 ci-après, comparative-

ment à une valeur fixée arbitrairement à 100 pour les plants non traités. Les résultats rapportés sont les valeurs moyennes obtenues dans deux essais.

TABLEAU 2

Composé	Hauteur des plants			
	Plants de riz	Millet	Echinochloa crusgalli	Choux de Chine
2-propionylamino-5-chlorothiazole.....	100,0	0,0	12,4	0,0
2-isobutyrylamino-5-chlorothiazole.....	94,5	0,0	33,5	0,0
2-propionylamino-5-chlorothiazole.....	100,0	0,0	14,0	0,0
2-isobutyrylamino-5-chlorothiazole.....	98,4	0,0	28,0	0,0

Exemple 3. — On sème et on cultive, comme décrit dans l'exemple 1, 20 graines de riz, 20 graines de millet et 20 graines de choux de Chine. Le riz et le chou de Chine sont semés respectivement trois jours et huit jours après le millet. Dix-huit jours après avoir semé le millet, on laisse en place 10 plants qui ont poussé régulièrement, mais on coupe les autres de chaque pot. On pulvérise uniformément sur les tiges et les feuilles des plants de chaque pot 2 ml d'une solution à 5 000 mg/litre de 2 - acétylamino - 4 - méthyl - 5 - chlorothiazole, de 2 - propionylamino - 4 - méthyl - 5 - chlorothiazole, de 2 - butyrylamino - 4 - méthyl - 5 - chlorothiazole, de 2 - valérylamino - 4 - méthyl - 5 - chloro-

rothiazole, de 2 - acétylamino - 4 - méthyl - 5 - bromothiazole, de 2 - propionylamino - 4 - méthyl - 5 - bromothiazole, de 2 - acétylamino - 4 - méthyl - 5 - nitrothiazole, de 2 - propionylamino - 4 - méthyl - 5 - nitrothiazole, de 2 - butyrylamino - 4 - méthyl - 5 - nitrothiazole ou de 2 - valérylamino - 4 - méthyl - 5 - nitrothiazole. Seize jours après la pulvérisation, on prélève les plants, on détermine leurs hauteurs et leurs poids. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 3 ci-après, comparative-ment à des valeurs fixées arbitrairement à 100 pour les témoins non traités. Les résultats rapportés sont les valeurs moyennes obtenues dans deux essais.

TABLEAU 3

Composé	Hauteur des plants			Poids des plants		
	Plants de riz	Millet	Choux de Chine	Plants de riz	Millet	Choux de chine
2-acétylamino-4-méthyl-5-chlorothiazole.....	97,7	14,0	0	100	13,0	0
2-propionylamino-4-méthyl-5-chlorothiazole.....	100	0	0	100	0	0
2-butyrylamino-4-méthyl-5-chlorothiazole.....	100	0	0	100	0	0
2-valérylamino-4-méthyl-5-chlorothiazole.....	100	35,7	16,3	100	9,4	5,5
2-acétylamino-4-méthyl-5-bromothiazole.....	100	47,8	14,9	100	53,4	13,7
2-propionylamino-4-méthyl-5-bromothiazole.....	100	11,2	0	100	34,5	0
2-acétylamino-4-méthyl-5-nitrothiazole.....	90,5	0	0	100	0	0
2-propionylamino-4-méthyl-5-nitrothiazole.....	100	0	0	100	0	0
2-butyrylamino-4-méthyl-5-nitrothiazole.....	100	21,3	11,3	100	7,5	3,4
2-valérylamino-4-méthyl-5-nitrothiazole.....	100	59,7	35,2	100	34,5	10,3

Exemple 4. — On sème et on cultive dans des pots, comme décrit dans l'exemple 1, 20 graines de riz, 20 graines de blé, 20 graines de millet, 20 graines de *échinochloa crusgalli* et 20 graines d'avoine ou 20 mg de *Digitaria* par pot. Quand trois feuilles de chaque plant sont apparues, on laisse

en place 10 plants qui ont poussé régulièrement, mais on coupe les autres contenus dans chaque pot. On pulvérise sur les tiges et les feuilles des plants de chaque pot 2 ml d'une solution à 0.1, 0.2 ou 0.5 % de 2 - propionylamino - 4 - méthyl - 5 - chlorothiazole. Un mois après pulvérisation, on prélève

les plants et on détermine leurs hauteurs et leurs poids. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 4 ci-après, comparativement à une valeur

fixée arbitrairement à 100 pour les plants non traités. Les résultats rapportés sont les valeurs moyennes obtenues dans deux essais.

TABLEAU 4

Concentration de la solution	Hauteur des plants					
	Plants de riz	Blé	Avoine	Echinochloa crusgalli	Millet	Digitaria
%						
0,1	100	100	6,8	8,0	2,1	4,0
0,1	100	100	0	0	0	0
0,5	77	64	0	0	0	0

Concentration de la solution	Poids des plants					
	Plants de riz	Blé	Avoine	Echinochloa crusgalli	Millet	Digitaria
%						
0,1	100	95	8,7	4,0	0,5	4,7
0,2	100	85	0	0	0	0
0,5	85,5	72,5	0	0	0	0

Exemple 5. — Préparation de poussières :

1° On mélange soigneusement 5 parties de 2-acétylamino-5-chlorothiazole et 95 parties de talc en poudre fine et on broie de manière à obtenir une poussière;

2° On mélange soigneusement 1 partie de 2-propionylamino-4-méthyl-5-chlorothiazole et 99 parties de carbonate de calcium en poudre fine et on broie de manière à former une poussière.

3° On mélange avec soin 10 parties de 2-propionylamino-4-méthyl-5-nitrothiazole et 90 parties de terre de diatomées et on broie de manière à former une poussière.

Ces poussières peuvent être répandues par les appareillages classiques d'application de poussières.

Exemple 6. — Préparation de poudres mouillables :

1° On mélange soigneusement 50 parties de 2-isobutyrylamino-5-chlorothiazole, 45 parties de bentonite et 5 parties de sel de sodium du condensat acide lignine sulfonique-formaldéhyde et on broie pour former une poudre mouillable;

2° On mélange avec soin 30 parties de 2-propionylamino-4-méthyl-5-chlorothiazole, 60 parties de kaolin et 10 parties de dodécylbenzène sulfonate de sodium et on broie pour obtenir une poudre mouillable.

Les poudres mouillables préparées ci-dessus sont utilisées après dispersion dans l'eau à la concentration voulue du composant actif.

Exemple 7. — Préparation de concentrés émulsifiables :

1° On mélange avec soin 20 parties de 2-propionylamino-5-chlorothiazole, 50 parties d'isophorone, 20 parties de sulfoxyde de diméthyle et 10 parties de monolaurate de polyoxyéthylène sorbitan pour obtenir un concentré émulsifiable;

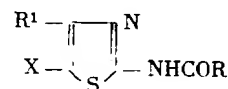
2° On mélange avec soin 30 parties de 2-propionylamino-4-méthyl-5-nitrothiazole, 30 parties d'isophorone, 30 parties de xylène et 10 parties de monolaurate de polyéthylène glycol pour former un concentré émulsifiable.

Ces concentrés émulsifiables sont mélangés à l'eau pour former une dispersion aqueuse contenant la concentration voulue du composant actif.

RÉSUMÉ

L'invention a pour objets :

I. Un procédé pour lutter contre la végétation indésirable, remarquable notamment en ce qu'il consiste à appliquer aux parties au-dessus du sol des végétaux une quantité suffisante d'un composé de formule :

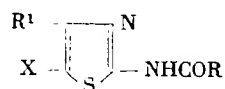


dans laquelle R est un radical alcoyle ou alcoylène contenant de 1 à 4 atomes de carbone, R¹ est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et X est le chlore, le brome ou un radical nitro.

II. Un procédé pour inhiber sélectivement la croissance des graminées en présence d'autres végé-

taux, remarquable notamment par les caractéristiques suivantes considérées séparément ou en combinaisons :

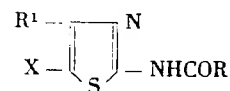
1° On applique aux parties des graminées au-dessus du sol une quantité suffisante d'un composé de formule :



dans laquelle les symboles utilisés ont la signification indiquée ci-dessus;

2° On applique le composé à la dose de 5 à 200 g par are.

III. A titre de produit matériel nouveau, une composition herbicide qui contient un véhicule inerte et une quantité suffisante d'un composé de formule :



dans laquelle les symboles utilisés ont la signification indiquée ci-dessus.

Société dite :

TOYO KOATSU INDUSTRIES, INC.

Par procuration :

Cabinet LAVOIX

Pour la vente des fascicules, s'adresser à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, Paris (15°).

